

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002521

International filing date: 10 February 2005 (10.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-036259  
Filing date: 13 February 2004 (13.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

10. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 1 3 日  
Date of Application:

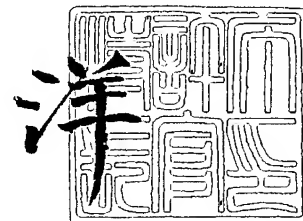
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 3 6 2 5 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 0 3 6 2 5 9 ]

出      願      人            東レ株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 20X05680-A  
【提出日】 平成16年 2月13日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 D06N 3/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内  
    【氏名】 堀口 智之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 静岡県三島市 4 8 4 5 番地 東レ株式会社三島工場内  
    【氏名】 望月 克彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 3 番 3 号 東レ株式会社大阪事業場内  
    【氏名】 唐沢 明  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003159  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号  
    【氏名又は名称】 東レ株式会社  
    【代表者】 榊原 定征  
    【電話番号】 077-533-8172  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005186  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

0.0001～0.5 デシテックスの極細繊維と織編物とが交絡一体化してなり、少なくとも一方の面が実質的に極細繊維で構成され、かつ該織編物を構成する繊維が、少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としてなる、二以上のポリエステル系重合体が繊維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合繊維または偏心芯鞘型の複合繊維であり、撚係数が20000以下であることを特徴とする皮革様シート状物。

$$\text{撚係数 } K = T \times D^{0.5}$$

ここで、T：糸長1m当たりの撚数

D：糸条の織度（デシテックス）

**【請求項 2】**

高分子弾性体が5%以下含まれてなることを特徴とする、請求項1に記載の皮革様シート状物。

**【請求項 3】**

実質的に繊維素材からなることを特徴とする、請求項1に記載の皮革様シート状物。

**【請求項 4】**

極細繊維同士が絡合してなり、かつ繊維長が10～100mmの極細単繊維を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の皮革様シート状物。

**【請求項 5】**

マーチンデル法における摩耗試験において、表面を20000回摩耗した時の摩耗減量が20mg以下であり、かつ毛玉の数が5個以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の皮革様シート状物。

**【請求項 6】**

2種類のポリエステル系重合体がいずれもポリトリメチレンテレフタレートを主体としたポリエステルであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の皮革様シート状物。

**【請求項 7】**

2種類のポリエステル系重合体が、ポリエチレンテレフタレートを主体としてなるポリエステルと、ポリトリメチレンテレフタレートを主体としてなるポリエステルからなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の皮革様シート状物。

**【請求項 8】**

2種類のポリエステル系重合体の複合界面の曲率半径Rが下式の範囲であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の皮革様シート状物。

$$\text{曲率半径 } R (\mu\text{m}) \geq 10 d^{0.5}$$

ここで、d：単繊維織度（デシテックス）

**【請求項 9】**

織編物を構成する繊維の撚数が0～3000T/mであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の皮革様シート状物。

**【請求項 10】**

該極細繊維がポリエステルであることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の皮革様シート状物。

**【請求項 11】**

表面の少なくとも一方が起毛されてなることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の皮革様シート状物。

**【請求項 12】**

0.0001～0.5 デシテックスの極細繊維と、二以上のポリエステル系重合体が繊維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合繊維または偏心芯鞘型の複合繊維であって、かつ少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としたポリエステルにより構成される織編物とを、交絡一体化させ、ついで収縮処理を行うことを特

徴とする皮革様シート状物の製造方法。

【請求項 13】

収縮応力の極大を示す温度が  $110 \sim 200^{\circ}\text{C}$  かつ収縮応力の極大値が  $0.20 \sim 0.50 \text{ cN/dtex}$ 、熱処理後の伸縮伸長率が  $30 \sim 250\%$  である複合繊維であることを特徴とする請求項 12 に記載の皮革様シート状物の製造方法。

【請求項 14】

極細繊維と織編物を高速流体処理によって交絡一体化させることを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の皮革様シート状物の製造方法。

【請求項 15】

ニードルパンチ法にて目付  $10 \sim 350 \text{ g/m}^2$  である  $0.0001 \sim 0.5$  デシテックスの極細繊維不織布を製造し、ついで織編物を積層させ、高速流体処理により交絡一体化させることを特徴とする請求項 12 ～ 14 のいずれかに記載の皮革様シート状物の製造方法。

【請求項 16】

$0.0001 \sim 0.5$  デシテックスの極細繊維が発生可能な極細繊維発生型繊維をニードルパンチ法により絡合させた後に、極細繊維を発生させて  $10 \sim 350 \text{ g/m}^2$  の極細繊維不織布とし、ついで織編物を積層させ、 $10 \text{ MPa}$  以上の圧力で高速流体処理により交絡一体化させることを特徴とする請求項 12 ～ 14 のいずれかに記載の皮革様シート状物の製造方法。

【請求項 17】

$0.06 \sim 0.15 \text{ mm}$  の直径を有するノズルを用いて高速流体処理を行うことを特徴とする請求項 14 ～ 16 のいずれかに記載の皮革様シート状物の製造方法。

【請求項 18】

極細繊維発生型繊維が海鳥型繊維であることを特徴とする請求項 16 又は 17 に記載の皮革様シート状物の製造方法。

【請求項 19】

収縮処理によって、少なくとも一方向に  $5 \sim 50\%$  収縮させることを特徴とする請求項 12 ～ 18 のいずれかに記載の皮革様シート状物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】皮革様シート状物およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ストレッチ性に優れ、着用感や成形性に優れた皮革様シート状物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

人工皮革などの皮革様シート状物は天然皮革にはない柔軟性や機能性を有していることから、衣料や資材を始め種々の用途に使用されている。そして最近では、特に衣料用途では着用感、資材用途では成形性の観点から、ストレッチ性に優れた皮革様シートが必要視されている。そこで例えば、仮撚加工糸や熱収縮性が異なる2成分以上のポリマーから成る複合糸を用いて潜在収縮性繊維とし、極細繊維との積層交絡体とした後、高分子弾性体を付与して伸縮性の人工皮革を得る方法がある（例えば、特許文献1）。この方法では、人工皮革の伸びが伸縮性繊維の伸びに大きく依存している。

【0003】

ここで、潜在収縮性繊維として用いられている潜在捲縮発現性繊維とは、熱処理により捲縮が発現するか、あるいは熱処理前より微細な捲縮が発現する能力を有する繊維のことを言い、通常の仮撚加工糸とは区別されるものである。具体的には、例えば、固有粘度差あるいは極限粘度差を有するポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略す）のサイドバイサイド複合糸（例えば、特許文献2、3）、ホモPETとそれより高収縮性の共重合PETのサイドバイサイド複合糸（例えば、特許文献4）がある。

【0004】

このような潜在捲縮発現性ポリエステル繊維は、確かにある程度のストレッチ性を得ることはできる。しかし、繊維にした場合や、さらにはそれを積層して皮革様シート状物にした場合にはストレッチ性がまだ不十分であるという問題があった。これは、上記したようなサイドバイサイド複合糸が繊維拘束下における捲縮発現能力が低い、あるいは捲縮が外力によりヘタリ易いためである。サイドバイサイド複合糸はポリウレタン系繊維のように繊維自身の伸縮によるストレッチ性を利用しているのではなく、複合ポリマー間の収縮率差によって生じる3次元コイルの伸縮をストレッチ性に利用している。このため、例えば、ポリマーの収縮が制限される繊維や不織布構造体による拘束下では捲縮の発現が不十分のまま熱固定され、それ以上の収縮能を失い上記問題が発生すると考えられる。

【0005】

また、ポリトリメチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートを利用したサイドバイサイド複合糸が提案されている（例えば、特許文献5）。この方法を用いれば拘束力の小さい編物等では適度なストレッチ性を与えることができるが、不織布と交絡一体化し、繊維拘束力の大きい構造では、熱収縮応力が低いために、熱処理工程で十分に捲縮が発現せず、ストレッチ性が低いものしか得られない。

【0006】

一方、ポリトリメチレンテレフタレート繊維からなる織編物と、極細短繊維が交絡してなる伸縮性に優れた人工皮革が提案されている（例えば、特許文献6）。しかし本発明者の知見によると、ポリトリメチレンテレフタレート単独の繊維からなる織編物である場合、該繊維の初期引張抵抗度が極めて高いために、布帛にするとほとんど伸びないことが判った。

【特許文献1】特公平6-39747号公報

【特許文献2】特公昭44-2504号公報

【特許文献3】特開平4-308271号公報

【特許文献4】特開平5-295634号公報

【特許文献5】特公昭43-19108号公報

【特許文献6】特許3280302号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明は、不織布と潜在捲縮型繊維を用いた織編物が交絡一体化した構造を有する皮革様シート状物において、織編物の拘束下での捲縮発現能力を改善し、ストレッチ性に優れた皮革様シート状物を提供するものである。

**【課題を解決するための手段】****【0008】**

前記した課題を解決するため本発明は以下の構成を有する。すなわち本発明の皮革様シート状物は、0.0001～0.5デシテックスの極細繊維と織編物とが交絡一体化してなり、少なくとも一方の面が実質的に極細繊維で構成され、該織編物を構成する繊維が、少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としてなる、二以上のポリエステル系重合体が繊維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合繊維または偏心芯鞘型の複合繊維であることを特徴とするものである。また本発明の皮革様シート状物の製造方法は、0.0001～0.5デシテックスの極細繊維と、2種類のポリエステル系重合体が繊維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合繊維または偏心芯鞘型の複合繊維であって、かつ少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としたポリエステルにより構成される織編物とを、交絡一体化させ、ついで収縮処理を行うことを特徴とするものである。

**【発明の効果】****【0009】**

本発明の皮革様シート状物は、天然皮革にはないストレッチ性を有し、衣料における着用感や資材における成形性に優れるものを提供することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0010】**

本発明の皮革様シート状物における極細繊維は、単繊維織度が0.0001～0.5デシテックスであるものを含んでなるものである。単繊維織度は、好ましくは0.001～0.3デシテックス、より好ましくは0.005～0.15デシテックスである。0.0001デシテックス未満であると、強度が低下するため好ましくない。また0.5デシテックスを越えると、風合いが堅くなり、また、絡合が不十分になって表面品位が低下する等の問題も発生するため好ましくない。また、本発明の効果を損なわない範囲で、上記範囲外の織度の繊維が含まれていても良い。

**【0011】**

単繊維織度が上述の範囲にある、いわゆる極細繊維の製造方法は特に限定されず、通常のフィラメント紡糸法その他、スパンボンド法、メルトブロー法、エレクトロスピンニング法、フラッシュ紡糸法等の不織布を製造する方法であってもよい。また、極細繊維を得る手段として、直接極細繊維を紡糸する方法、通常織度の繊維であって極細繊維を発生させることができる繊維（以下、極細繊維発生型繊維という）を紡糸し、ついで極細繊維を発生させる方法でも良い。ここで、極細繊維発生型繊維を用いて極細繊維を得る方法としては、具体的には海島型繊維を紡糸してから海成分を除去する方法、分割型繊維を紡糸してから分割して極細化する方法等の手段を例示することができる。これらの中で、本発明においては極細繊維を容易に安定して得ることが出来る点で、極細繊維発生型繊維によって製造することが好ましく、さらには皮革様シート状物とした場合、同種の染料で染色できる同種ポリマーからなる極細繊維を容易に得ることが出来る点で、海島型繊維によって製造することがより好ましい。

**【0012】**

海島型繊維を得る方法としては、特に限定されず、例えば（１）２成分以上のポリマーをチップ状態でブレンドして紡糸する方法、（２）予め２成分以上のポリマーを混練してチップ化した後、紡糸する方法、（３）溶融状態の２成分以上のポリマーを紡糸機のパック内で静止混練器等で混合する方法、（４）特公昭44-18369号公報、特開昭54

ー 1 1 6 4 1 7 号公報等の口金を用いて製造する方法、等が挙げられる。本発明においてはいずれの方法でも良好に製造することが出来るが、ポリマーの選択が容易である点で上記(4)の方法が好ましく採用される。

【0013】

かかる(4)の方法において、海島型繊維および海成分を除去して得られる島繊維の断面形状は特に限定されず、例えば丸、多角、Y、H、X、W、C、 $\pi$ 型等が挙げられる。また用いるポリマー種の数も特に限定されるものではないが、紡糸安定性や染色性を考慮すると2~3成分であることが好ましく、特に海1成分、島1成分の2成分で構成されることが好ましい。またこのときの成分比は、島繊維の海島型繊維に対する重量比で0.3~0.99であることが好ましく、0.4~0.97がより好ましく、0.5~0.8がさらに好ましい。0.3未満であると、海成分の除去率が多くなるためコスト的に好ましくない。また0.99を越えると、島成分同士の合流が生じやすくなり、紡糸安定性の点で好ましくない。

【0014】

また用いるポリマーは特に限定されるものではなく、例えば島成分としてポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン等適宜用途に応じて使用することができるが、染色性や強度の点で、ポリエステル、ポリアミドであることが好ましく、さらに織編物との染色性を考慮するとポリエステルであることが好ましい。

【0015】

ポリエステルとしては、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体から合成されるポリマーであって、極細繊維発生型繊維として用いることが可能なものであれば特に限定されるものではない。具体的には、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリトリメチレンテレフタレート(以下、PTTと略記する)、ポリブチレンテレフタレート(以下、PBTと略記する)、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン-1,2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート等が挙げられる。本発明は、中でも最も汎用的に用いられているPET又は主としてエチレンテレフタレート単位を含むポリエステル共重合体が好適であり、本発明の構成要素として使用する織編物との高次加工性がより類似する点でPTTをより好適に使用することができる。

【0016】

ポリアミドとしては、たとえばナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12等のアミド結合を有するポリマーを採用することができる。

【0017】

海島型繊維の海成分として用いるポリマーは、島成分を構成するポリマーとは異なる溶解性、分解性等の化学的性質を有するものであれば特に限定されるものではない。島成分を構成するポリマーの選択にもよるが、例えばポリエチレンやポリスチレン等のポリオレフィン、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ポリエチレングリコール、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ビスフェノールA化合物、イソフタル酸、アジピン酸、ドデカジオン酸、シクロヘキシルカルボン酸等を共重合したポリエステル等を用いることができる。紡糸安定性の点ではポリスチレンが好ましいが、有機溶剤を使用せずに容易に除去できる点で金属スルホネート基を有する共重合ポリエステルが好ましい。かかる共重合比率としては、処理速度、安定性の点から5モル%以上が好ましく、重合や紡糸、延伸のしやすさから20モル%以下であることがより好ましい。本発明において好ましい組み合わせとしては、島成分にポリエステルまたはポリアミド、あるいはその両者を用い、海成分にポリスチレン又は金属スルホネート基を有する共重合ポリエステルである。

【0018】

これらのポリマーには、隠蔽性を向上させるためにポリマー中に酸化チタン粒子等の無機粒子を添加してもよいし、その他、潤滑剤、顔料、熱安定剤、紫外線吸収剤、導電剤、蓄熱材、抗菌剤等、種々目的に応じて添加することもできる。



## 【0 0 1 9】

また海鳥型繊維を得る方法については、特に限定されず、例えば上記(4)の方法に示した口金を用いて通常2500m/分以下の紡速で紡糸した未延伸糸を引き取った後、湿熱または乾熱、あるいはその両者によって1～3段延伸することによって得ることが出来る。

## 【0 0 2 0】

また、本発明の皮革様シート状物の必須構成成分である繊維物の組織は、特に限定されるものではなく、平織、綾織、朱子織等が挙げられるが、コスト面から平織が好ましい。また編物の場合は、丸編、トリコット、ラッセル等特に限定されるものではない。

## 【0 0 2 1】

かかる繊維物は少なくとも一方がP T Tを主体としてなる、2種類のポリエステル系重合体が繊維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合繊維または偏心芯鞘型の複合繊維からなるものである。すべて本発明の複合繊維によりなる繊維物であることが好ましいが、本発明の効果が損なわれない範囲で他の繊維を含んでも良い。例えば、緯糸にのみ又は経糸にのみ使用して、ヨコ方向又はタテ方向にストレッチ性を付与することも可能である。複合繊維は、潜在捲縮型複合繊維から製造されることが好ましい。潜在捲縮型複合繊維の製造方法としては、例えば、粘度が異なる重合体を貼り合わせ、紡糸、延伸時の高粘度側への応力集中により、2成分間で異なった内部歪みを生じさせる方法が挙げられる。この内部歪みは、延伸後の弾性回復率差および布帛の熱処理工程での熱収縮率差により高粘度側が大きく収縮し、単繊維内で歪みが生じて3次元コイル捲縮の形態をとる。この3次元コイルの径および単位繊維長当たりのコイル数は、高収縮成分と低収縮成分との収縮差（弾性回復率差を含む）によって決まると言ってもよく、収縮差が大きいほどコイル径が小さく、単位繊維長当たりのコイル数が多くなる。

## 【0 0 2 2】

かかる繊維物としては、このコイル捲縮が、コイル径が小さく、単位繊維長当たりのコイル数が多い（伸長特性に優れ、見映えが良い）、コイルの耐へたり性が良い（伸縮回数に応じたコイルのへたり量が小さく、ストレッチ保持性に優れる）、さらにはコイルの伸長回復時におけるヒステリシスロスが小さい（弾発性に優れ、フィット感がよい）ことが好ましい。このコイル特性を満足するためには高収縮成分（高粘度成分）の特性が重要となる。コイルの伸縮特性は、低収縮成分を支点とした高収縮成分の伸縮特性が支配的となるため、高収縮成分に用いる重合体には高い伸長性および回復性が要求される。そこで、本発明者らはポリエステルの特性を損なうことなく前記特性を満足させるために鋭意検討した結果、高収縮成分にP T Tを主体としたポリエステルを用いることを見出した。P T T繊維は、代表的なポリエステル繊維であるP E T繊維やP B T繊維と同等の力学的特性や化学的特性を有しつつ、伸長回復性が極めて優れている。これは、P T Tの結晶構造においてアルキレングリコール部のメチレン鎖がゴーシュ-ゴーシュの構造（分子鎖が90度に屈曲）であること、さらにはベンゼン環同士の相互作用（スタッキング、並列）による拘束点密度が低く、フレキシビリティが高いことから、メチレン基の回転により分子鎖が容易に伸長・回復するためと考えている。

## 【0 0 2 3】

また、複合繊維の低収縮成分（低粘度成分）には高収縮成分であるP T Tとの界面接着性が良好で、製糸性が安定している繊維形成性ポリエステルであれば特に限定されるものではない。ただし、力学的特性、化学的特性および原料価格を考慮すると、繊維形成能のあるP T T、P E T、P B Tが好ましい。ここで、融点、ガラス転移点を合わせることで、紡糸工程でより高粘度成分に応力集中させることができ、収縮率差を大きくできる点で高収縮成分（高粘度成分）、低収縮成分（低粘度成分）ともにP T Tとすることが好ましい。両成分をP T Tとすることで繊維のヤング率を低くできるので、よりソフトで弾発性に優れた捲縮糸が得られるという利点もある。また、製糸性が良好で低コストになるといった観点からは、低収縮成分（低粘度成分）をP E Tとし、高収縮成分（高粘度成分）をP T Tとすることが好ましい。これらの組み合わせは、その必要特性に応じ、適宜使い分

けることが出来る。

#### 【0024】

なお、本発明でいう粘度とは固有粘度（IV）を指し、オルソクロロフェノール中に試料を溶かして測定した値である。

#### 【0025】

本発明における複合繊維は、前記したようにPTTの分子鎖内においてメチレン基の回転が容易に起こり、分子鎖が伸縮することでストレッチ性が付与される。この変化は可逆的なものであり、本発明者らの実験では結晶化度が高いほど捲縮回復能が高く、捲縮保持性も高くなることがわかっている。従って、結晶化度は高いほどよく、好ましくは35%以上、より好ましくは40%以上である。ここで、結晶化度の測定はJIS L1013（1999）（化学繊維フィラメント糸試験方法）8.17.2の密度勾配管法に従い密度を測定し、結晶化度は次式によって求めた（ただし、dc、daの値はPTTのものであり、2成分ともPTTを配したときの結晶化度である）。

#### 【0026】

$$X_c [\%] = \{d_c \times (d - d_a)\} / \{d \times (d_c - d_a)\} \times 100$$

ここで、Xc：結晶化度（%）

d：実測糸密度

dc：完全結晶部の密度

da：完全非晶部の密度

なお、dcとして1.387 g/cm<sup>3</sup>、daとして1.295 g/cm<sup>3</sup>を用いた。

#### 【0027】

また、両成分の複合比率は製糸性および繊維長さ方向のコイルの寸法均質性の点で、高収縮成分：低収縮成分＝75：25～35：65（重量%）の範囲が好ましく、65：35～45：55の範囲がより好ましい。

#### 【0028】

ここで、本発明のいうPTTとは、テレフタル酸を主たる酸成分とし、1,3-プロパンジオールを主たるグリコール成分として得られるポリエステルである。ただし、20モル%、より好ましくは10モル%以下の割合で他のエステル結合の形成が可能な共重合成分を含むものであってもよい。共重合可能な化合物として、例えばイソフタル酸、コハク酸、シクロヘキサジカルボン酸、アジピン酸、ダイマ酸、セバシン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などのジカルボン酸類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのジオール類を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、必要に応じて、艶消し剤となる二酸化チタン、滑剤としてのシリカやアルミナの微粒子、抗酸化剤としてヒンダードフェノール誘導体、着色顔料などを添加してもよい。

#### 【0029】

また、本発明の構成要素である複合繊維は、高い紡糸安定性が要求される高速紡糸においては偏心芯鞘型が好ましく、より高い捲縮特性が要求される場合にはサイドバイサイド型である方が好ましい。さらにサイドバイサイド型の繊維断面においては、2成分間の複合界面は直線的であるほうが捲縮発現能が高くなり、ストレッチ性も向上し、好ましい。複合界面の直線性を示す指標としては、図2に示す繊維断面の複合界面において、繊維表面から中心に向かって深さ2μmの点a、bおよび界面の中心cの3点に接する円の曲率半径R（μm）を求め、Rが10d<sup>0.5</sup>以上であることが好ましい。ここで、dとは単繊維の繊度（デシテックス）を示す。より好ましくは曲率半径Rは15d<sup>0.5</sup>以上である。図3（a）～（g）はいずれも曲率半径Rが10d<sup>0.5</sup>以上であり、本発明に好ましく用いられる繊維断面である。

#### 【0030】

また、複合繊維の繊維断面形状は、丸断面、三角断面、マルチローバル断面、扁平断面、X型断面その他公知の異形断面であってもよく、何等限定されるものではないが、捲縮

発現性と風合いのバランスから、図3に示すような丸断面の半円状サイドバイサイド (a) や軽量、保温を狙った中空サイドバイサイド (d)、単繊維間の位相が揃いにくい繭型 (f) や鍵型 (g) ドライ風合いを狙った三角断面サイドバイサイド (h) 等が好ましく用いられる。

#### 【0031】

また、捲縮性ポリエステル系複合繊維はストレッチ性に優れる点で、撚数が0~3000 T/mとすることがより好ましく、0~1000 T/mがより好ましく、0~500 T/mがさらに好ましい。3000 T/m以下であれば、皮革様シートとした場合に、良好なストレッチ性を得ることが出来る。

#### 【0032】

一般に、捲縮性ポリエステル系複合繊維は無撚で織物に使用すると、捲縮による収縮が大きくなりすぎ、織物表面が荒れてしまう傾向がある。そのため、織物として使用の場合は、高捲縮性ポリエステル系複合繊維は撚係数が7000以上の中撚から高撚糸とすることが好ましい。しかし、本発明では極細繊維と交絡一体化を行い、実質的に表面は極細繊維が配されているため、このような問題はない。また、極細繊維と交絡一体化させるため、撚係数が大きいとストレッチ性が発現しないため2000以下が必要であり、700以下が好ましく、400以下がより好ましく、200以下がさらに好ましい。下限は特に限定されず、極細繊維との絡合性を勘案して適宜調整することができる。

#### 【0033】

$$\text{撚係数 } K = T \times D^{0.5}$$

ここで、T:糸長1m当たりの撚数、D:糸条の織度(デンテックス)である。糸長1m当たりの撚数Tとは電動検撚機にて $90 \times 10^{-3} \text{ cN/dtex}$ の荷重下で解撚し、完全に解撚したときの解撚数を解撚した後の糸長で割った値である。

#### 【0034】

かかる複合繊維の製造方法は特に限定されないが、例えば、2種類のポリエステル系重合体の一方にPTTを主体としたポリエステル(X)を配し、他方に繊維形成能を有するポリエステル(Y)を配して、例えば図4に示すような口金によって吐出孔上部で合流させ、サイドバイサイド複合流を形成させた後、所望の断面形状を得るための吐出孔から吐出することによって得ることが出来る。吐出された糸条は冷却され、固化した後、一旦巻き取ってから延伸や延伸仮撚加工を行う2工程法によって製造してもよいし、紡糸引取り後、そのまま延伸する直接紡糸延伸法によって製造してもよい。

#### 【0035】

このような複合繊維を安定して製造するためには、各成分の固有粘度および、各成分間の固有粘度差が重要となってくる。複合繊維といえども、片側成分の粘度が低すぎて繊維形成能がなかったり、逆に高すぎて特殊な紡糸装置が必要になるようでは実用的ではない。また、各成分間の粘度差により、吐出孔直下での糸条のベンディング(曲がり現象)の度合いが決まり、それが製糸性に大きく影響する。そのため、各成分の固有粘度(IV)は、次式を満たす組み合わせであることが好ましい。

#### 【0036】

$$0.30X \leq Y \leq 0.45X + 0.30$$

$$0.45 \leq Y$$

$$0.8 \leq X \leq 2.0$$

ここで、Y:繊維形成性ポリエステル<sup>o</sup>の固有粘度(IV)

X:ポリエステル<sup>o</sup>トリメチレンテレフタレート<sup>o</sup>の固有粘度(IV)

複合紡糸を行う際、該繊維形成性ポリエステルYの固有粘度(IV)を0.45以上にする事で安定した製糸性が得られるため好ましく、より好ましくは0.50以上である。さらに高い捲縮特性を得るため、繊維形成性ポリエステルYの固有粘度は0.7以下であることが好ましく、0.65以下がより好ましい。一方、該PTTXを安定して溶融押出するために、固有粘度は0.8~2.0の範囲が好ましく、より好ましくは1.1~1.7である。

## 【0037】

また、2成分の固有粘度の組み合わせとして、 $Y=0.30X$ よりもYの値を大きくすることで、紡糸糸条が高粘度成分側に過度にベンディングするのを抑え、長時間に渡って安定して製糸することができるため、好ましい。一方、 $Y=0.45X+0.30$ よりもYの値を小さくすることで、得られる糸の捲縮特性を目的とするレベルにすることができ、好ましい。

## 【0038】

また、紡糸温度は繊維形成性ポリエステルYがP T TやP B Tの場合で250～270℃、P E Tの場合で270～285℃とすることが好ましい。

## 【0039】

また、本発明の高捲縮性ポリエステル系複合繊維は収縮応力の極大を示す温度が110℃以上および収縮応力の極大値が0.20 cN/d t e x以上であることが好ましい。そのためには紡糸速度を2000m/分以下、より好ましくは1500m/分以下とし、延伸領域で擦過体上を滑らせながら破断伸度が35%以下になるように高倍率で延伸することが好ましい。前記擦過体による摩擦抵抗により、延伸張力を高めることができるため、内部歪みの増大により収縮応力も高くなる。用いる擦過体としては、擦過体表面が梨地仕上げのピン、熱板、回転ロール等が好ましい。また、収縮応力の極大を示す温度を110℃以上にするためには、擦過体もしくは熱セット装置の温度を110℃以上に設定すればよい。延伸性、高次工程での取り扱い性から、熱セット温度は110～200℃の範囲が好ましい。また、延伸温度は繊維形成性ポリエステルがP T TやP B Tの場合で40～80℃、P E Tの場合で55～95℃とすることが好ましい。

## 【0040】

本発明の皮革様シート状物は、上記のような極細繊維と織編物とが交絡一体化してなるものである。これによって織編物の伸縮性を活かした皮革様シート状物とすることができる。また、良好なストレッチ性を発現するためには、ポリウレタン等の高分子弾性体の量は5%以下であることが好ましく、3%以下であることがより好ましく、実質的には含まれないことがさらに好ましい。さらには、実質的に繊維素材からなることが好ましい。高分子弾性体が多量に含まれると、繊維間の接着性が増加して、ストレッチ性が低下するため好ましくない。一般に高分子弾性体が含まれないか、又は5%以下とした場合、極細繊維が織編物から離脱しやすくなり、実用上十分な物性の皮革様シート状物を得ることが困難になる。しかし、良好なストレッチ性を発現するためには、本発明の範囲にすることが好ましい。本発明の後述する製造方法によって、この両特性を満足することができる。

## 【0041】

なお、高分子弾性体としては、特に限定されるものではなく、例えばポリウレタン、アクリル、スチレン-ブタジエン等が挙げられる。この中で柔軟性、強度、品位等の点でポリウレタンを用いることが好ましい。ポリウレタンの製造方法としては、特に限定されるものではなく、従来から知られている方法、すなわち、ポリマーポリオール、ジイソシアネート、鎖伸張剤を適宜反応させて製造することができる。また、溶剤系であっても水分分散系であっても良いが、作業環境の点で水分分散系の方が好ましい。

## 【0042】

本発明の皮革様シート状物は、J I S L 1096 (1999) 8.17.5 E法 (マーチンデール法) 家具用荷重 (12 k P a) に準じて測定される耐摩耗試験において、20000回の回数を摩耗した後の試験布の摩耗減量が20mg以下、好ましくは15mg以下、より好ましくは10mg以下であり、かつ毛玉が5個以下存在することが好ましく、3個以下であることがより好ましく、1個以下であることがさらに好ましい。摩耗減量が20mgを越える場合、実使用において毛羽が服等に付着する傾向があるため好ましくない。一方下限は特に限定されず、本発明の皮革様シートであれば摩耗減量が極めて少ないものを得ることが出来る。また発生する毛玉については、5個を越えると、使用した時の外観変化によって品位が低下するため好ましくない。

## 【0043】

このような耐摩耗性を有する皮革様シート状物は、本発明の製造方法によって得ることができるが、中でも特に繊維見掛け密度が重要であり、高密度化する程耐摩耗性は良好になる。また柔軟剤等を多量に使用すると低下する傾向が見られる。従って風合いとのバランスをとりながら、これらの条件を設定する必要がある。

【0044】

また、本発明の皮革様シート状物は極細繊維と織編物が交絡一体化してなるものであり、その交絡状態は特に限定されるものではなく、例えば織編物と極細繊維が三次元的に相互に絡み合った状態が挙げられるが、極細繊維の中には極細繊維束が含まれていても良い。また極細繊維としては、長繊維であっても短繊維であっても特に限定されるものではないが、ストレッチ性や表面品位が優れる点で短繊維であることが好ましい。短繊維のカット長は特に限定されるものではないが、0.1～100mmの範囲が好ましく、10～100mmがより好ましく、20～70mmがさらに好ましい。0.1mm以下では耐摩耗性が低下し、100mmを越えるとストレッチ性や表面品位が低下する傾向がある。さらに、表面品位を向上させる目的で、10～100mmの極細繊維の中に、1～10mmの極細繊維を混在させることも、好ましい態様である。

【0045】

なお、織編物は皮革様シート状物の厚み方向の断面において中央に位置していても、片側に偏在していても、さらには片面が実質的に織編物であっても良い。但し、優れた表面品位、やわらかなタッチ、ライティングエフェクト等を得るために、少なくとも一方の面は実質的に極細繊維で構成される必要がある。特に衣料用途等においては、表裏の品位が要求される場合が多く、その場合は両面共に実質的に極細繊維で構成されることが好ましい。

【0046】

さらに、皮革様シート状物としては、その表面を銀面調にすることも起毛することで立毛調のものも可能であるが、本発明の効果がより優れる点では立毛調であることが好ましい。

【0047】

次に、本発明の皮革様シート状物の製造方法の一例を説明する。

【0048】

最初に、0.0001～0.5デシテックスの極細繊維と、二以上のポリエステル系重合体が繊維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼り合わされた複合繊維または偏心芯鞘型の複合繊維であって、かつ少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレート为主体としたポリエステルにより構成される織編物とを、交絡一体化させる。

【0049】

織編物とした上、さらに極細繊維との交絡を行い拘束された状態において、その拘束力に打ち勝ってコイル捲縮を発現させるためには、収縮応力が重要な特性となる。収縮応力は高いほど拘束下での捲縮発現性がよい。熱処理などの収縮工程で捲縮発現性を高めるには、収縮応力の極大を示す温度は好ましくは110～200℃、応力の極大値は好ましくは0.20～0.50cN/dtexであり、より好ましくは応力の極大値は0.25～0.50cN/dtex、さらに好ましくは0.30～0.50cN/dtexである。

【0050】

また、本発明で用いる潜在捲縮性複合繊維は、熱処理後の伸縮伸長率が30～250%であるものが好ましい。従来は、特開平6-322661号公報等に記載されているように、潜在捲縮発現性ポリエステル繊維を荷重フリーに近い状態で熱処理し、そこでの捲縮特性を規定していたが、これでは拘束下での捲縮特性を必ずしも反映しているとは言えない。

【0051】

そこで本発明者らは、拘束下での捲縮発現能力が重要であることに着目し、図1に示すような方法で熱処理を行い、以下に示す式にてJIS L1013（化学繊維フィラメント糸試験方法（1999）8.11項C法（簡便法））に従い、以下に示す式にて伸縮伸長率および伸縮弾性率を定義した。

## 【0052】

$$\text{伸縮伸長率}(\%) = [(L1 - L0) / L0] \times 100$$

$$\text{伸縮弾性率}(\%) = [(L1 - L2) / (L1 - L0)] \times 100$$

すなわち、拘束力として  $1.8 \times 10^{-3} \text{ cN/dtex}$  と同じ荷重を繊維カセに吊して熱処理することで、拘束下での捲縮発現能力を繊維カセの伸縮伸長率で表せるとした。この伸縮伸長率が高いほど捲縮発現能力が高いことを示しており、30～250%であると適度なストレッチ特性を与えることができる。伸縮伸長率が高いほど皮革様シート状物にしたときのストレッチ性能が向上するため、好ましくは50%以上、より好ましくは80%以上である。

## 【0053】

なお、特公昭44-2504号公報記載のような固有粘度差のあるPET系複合糸、あるいは特開平5-295634号公報記載のようなホモPETと高収縮性共重合PETとの組み合わせでの複合糸では伸縮伸長率は高々5%程度である。

## 【0054】

また、コイル捲縮の伸縮によってストレッチ性を付与する場合、その捲縮の耐久性も重要な要素のひとつとなり、指標として伸縮弾性率が参考となる。伸縮弾性率が高いほど好ましく、着用耐久性やフィット感を維持するためにも85～100%であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。なお、特公昭44-2504号公報記載のような固有粘度差のあるPET系複合糸では捲縮保持率は高々80%程度であり、特開平5-295634号公報記載のようなホモPETと高収縮性共重合PETとの組み合わせ複合糸では70%程度でしかない。

## 【0055】

本発明の皮革様シート状物において、極細繊維と織編物を交絡一体化させる方法としては、例えば織編物に極細繊維の抄造用スラリーを抄造する方法、極細繊維発生型繊維と織編物と交絡一体化させた後、極細繊維を発生させる方法、極細繊維不織布を製造し、ついで織編物を交絡一体化させる方法等、特に限定されるものではないが、高品位な表面を得ることが出来る点で、一旦極細繊維不織布を製造した後、ついで織編物と交絡一体化させる方法が好ましい。この際、織編物を片面に配しても、不織布の間に配してもよく、特に限定されるものではない。なお、極細繊維不織布の目付は  $10 \sim 350 \text{ g/m}^2$  であることが好ましく、 $20 \sim 250 \text{ g/m}^2$  がより好ましく、 $50 \sim 150 \text{ g/m}^2$  がさらに好ましい。目付が  $10 \text{ g/m}^2$  未満であると、皮革様シート状物の表面に織編物が露出しやすくなり、表面品位が低下するため好ましくない。また  $350 \text{ g/m}^2$  を越えると、ストレッチ性が低下するため好ましくない。

## 【0056】

極細繊維不織布としては表面品位に優れるため極細短繊維不織布であることが好ましいが、これを得る方法としては、湿式法であっても乾式法であっても良く、摩擦時に繊維脱落が少ない点で乾式法が好ましい。乾式法として好ましい製造方法としては、極細繊維が発生可能な1～10デシテックスの極細繊維発生型繊維を用いてニードルパンチ法により短繊維不織布を製造し、ついで極細化して極細繊維不織布を得る方法が挙げられる。かかる短繊維不織布は、ニードルパンチ処理によって、繊維見掛け密度を好ましくは  $0.12 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは  $0.15 \sim 0.25 \text{ g/cm}^3$  とする。 $0.12 \text{ g/cm}^3$  未満であると、絡合が不十分であり、目的の物性が得られにくくなる。また上限は特に規定されないが、 $0.3 \text{ g/cm}^3$  を越えると、ニードル針の折れや、針穴が残留するなどの問題が生じるため、好ましくない。

## 【0057】

また、ニードルパンチを行う際には、繊維の単繊維繊度が1～10デシテックスであることが好ましく、2～8デシテックスがより好ましく、2～6デシテックスがさらに好ましい。単繊維繊度が1デシテックス未満である場合や10デシテックスを越える場合は、ニードルパンチによる絡合が不十分となり、良好な物性の極細単繊維不織布を得ることが困難になる。



## 【0058】

本発明におけるニードルパンチでは、単なる工程通過性を得るための仮止めとしての役割ではなく、繊維の切断を押さえて十分に絡合させることが好ましい。従って好ましくは100本/cm<sup>2</sup>以上の打ち込み密度が良く、より好ましくは500本/cm<sup>2</sup>以上、さらに好ましくは1000本/cm<sup>2</sup>以上が良い。

## 【0059】

このようにして得られた極細繊維発生型繊維の短繊維不織布は、乾熱または湿熱、あるいはその両者によって収縮させ、さらに高密度化することが好ましい。

## 【0060】

極細化処理をした後または極細化処理と同時に、あるいは極細化処理と同時かつその後に、高速流体流処理を行って、極細繊維同士の絡合および繊維物との絡合を行うことが好ましい。高速流体流処理を極細化処理と兼ねる事は可能であるが、少なくとも極細化処理が大部分終了した後も高速流体流処理を行うことが、より極細繊維同士の絡合を進める上で好ましく、さらに、極細化処理を行った後に高速流体流処理を行うことが好ましい。

## 【0061】

不織布と繊維物と交絡一体化する場合、一体化させる方法としては特に限定されるものではなく、例えばニードルパンチ処理や高速流体流処理等で行うことができる。本発明においては、交絡一体化をより強固に行うため、極細繊維発生型繊維と繊維物を交絡一体化させる場合はニードルパンチ処理で行うことが好ましく、極細繊維と繊維物を交絡一体化させる場合には高速流体流処理で行うことが好ましい。本発明においては、特にニードルによる複合繊維の破損や、破損を防止するための複合繊維の物性の制約から勘案して、高速流体処理で行うことが好ましい。繊維物と極細繊維を高速流体処理で交絡一体化させる方法としては、極細化処理をする前および／又は後で行うことが好ましく、より絡合性を高めるためには、少なくとも極細化処理を行った後に交絡一体化させることが好ましい。

## 【0062】

極細化処理の方法としては、特に限定されるものではないが、例えば機械的方法、化学的方法が挙げられる。機械的方法とは、物理的な刺激を付与することによって極細化する方法であり、例えば上記のニードルパンチ法やウォータージェットパンチ法等の衝撃を与える方法の他に、ローラー間で加圧する方法、超音波処理を行う方法等が挙げられる。また化学的方法とは、例えば、極細繊維発生型繊維を構成する少なくとも1成分に対し、薬剤によって膨潤、分解、溶解等の変化を与える方法が挙げられる。特にアルカリ易分解性海成分を用いて成る極細繊維発生型繊維で短繊維不織布を作製し、ついで中性～アルカリ性の水溶液で処理して極細化する方法は、溶剤を使用せず作業環境上好ましいことから、本発明の好ましい態様の一つである。ここでいう中性～アルカリ性の水溶液とは、pH 6～14を示す水溶液であり、使用する薬剤等は特に限定されるものではない。例えば有機または無機塩類を含む水溶液で上記範囲のpHを示すものであれば良く、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属塩等が挙げられる。また、必要によりトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等のアミンや減量促進剤、キャリア等を併用することもできる。中でも水酸化ナトリウムが価格や取り扱いの容易さ等の点で好ましい。さらにシートに上述の中性～アルカリ性の水溶液処理を施した後、必要に応じて中和、洗浄して残留する薬剤や分解物等を除去してから乾燥を施すことが好ましい。

## 【0063】

これらの極細化処理と高速流体流処理を同時に行う方法は、効率化によるコスト削減として好ましく、例えば水可溶性の海成分からなる極細繊維発生型繊維を用い、ウォータージェットパンチによって除去と絡合を行う方法、アルカリ分解速度の異なる2成分以上の極細繊維発生型繊維を用い、アルカリ処理液を通して易溶解成分を分解処理した後に、ウォータージェットパンチによって最終除去および絡合処理を行う方法、等を例示することができる。

**【0064】**

高速流体流処理としては、作業環境の点で水流を使用するウォータージェットパンチ処理を行うことが好ましい。この時、水は柱状流の状態で行うことが好ましい。柱状流は、通常、直径0.06～1.0mmのノズルから圧力1～60MPaで噴出させることで得られる。かかる処理は、効率的な絡合性と良好な表面品位を得るために、ノズルの直径は0.06～0.15mm、間隔は5mm以下であることが好ましく、直径0.06～0.12mm、間隔は1mm以下がより好ましい。これらのノズルスペックは、複数回処理する場合、すべて同じ条件にする必要はなく、例えば大孔径と小孔径のノズルを併用することも可能であるが、少なくとも1回は上記構成のノズルを使用することが好ましい。また、厚さ方向に均一な交絡を達成する目的、および／又は不織布表面の平滑性を向上させる目的で、好ましくは多数回繰り返して処理する。また、その水流圧力は処理する不織布の目付によって適宜選択し、高目付のもの程高圧力とすることが好ましい。さらに、極細繊維同士を高度に絡合させる目的で、少なくとも1回は10MPa以上の圧力で処理することが好ましく、15MPa以上がより好ましい。また上限は特に限定されないが、圧力が上昇する程コストが高くなり、また低目付であると不織布が不均一となったり、繊維の切断により毛羽が発生する場合もあるため、好ましくは40MPa以下であり、より好ましくは30MPa以下である。こうすることによって、例えば極細繊維発生型繊維を用いた場合であっても、極細繊維束による絡合がほとんど観察されない程度にまで極細繊維同士が高度に絡合した極細短繊維不織布を得ることができ、またこれにより耐摩耗性等の表面特性を向上させることもできる。なお、ウォータージェットパンチ処理を行う前に、水浸漬処理を行ってもよい。さらに表面の品位を向上させるために、ノズルヘッドと不織布を相対的に移動させたり、交絡後に不織布とノズルの間に金網等を挿入して散水処理する方法を行うこともできる。さらに、織編物が表面に露出すると品位が低下するため、これを防ぐために最初は10MPa以下、好ましくは5MPa以下の低圧で処理し、ついで10MPa以上の圧力で処理することが好ましい。

**【0065】**

このようにして得られた織編物を含む不織布構造体は、ついでリラックス処理等を行って収縮処理を行い、また必要に応じてアルカリ減量を行うこともできる。極細繊維と織編物を交絡一体化してから収縮処理すると良好なストレッチ性を得ることが出来るため好ましい方法である。先に織編物を収縮させてから、不織布と交絡一体化させることも可能である。但し少なくとも、交絡一体化した後にタテ方向、又はヨコ方向、あるいはタテ方向とヨコ方向ともに好ましくは5～50%、より好ましくは10～40%、さらに好ましくは15～35%収縮させると、良好なストレッチ性を得ることが出来る。

**【0066】**

また、上述のように、本発明では高分子弾性体は使用しないことが好ましいが、風合いの調整や必要な物性に応じて使用することもできる。高分子弾性体としては、特に限定されるものではなく、例えばポリウレタン、アクリル、スチレン-ブタジエン等が挙げられる。この中で柔軟性、強度、品位等の点でポリウレタンを用いることが好ましい。ポリウレタンの製造方法としては、特に限定されるものではなく、従来から知られている方法、すなわち、ポリマーポリオール、ジイソシアネート、鎖伸張剤を適宜反応させて製造することができる。これらを付与する方法としては、DMF等の溶剤に溶解したポリウレタン液を含浸し、次いで湿式凝固する方法、水分散型ポリウレタンを含浸し、湿式又は乾式で分散破壊と共に凝固させる方法等、種々の方法を採用することができる。なお、作業環境の点では水分散型ポリウレタンを用いる方法が好ましく、また乾燥時のマイグレーションを防止するために感熱凝固する方法が好ましい。

**【0067】**

なお、カレンダーによって100～250℃の温度で厚みを0.1～0.8倍に圧縮すると、さらに繊維見掛け密度を増加させることができ、表面品位が優れ、耐摩耗性が向上したり、緻密な風合いが得られる点で好ましい。0.1倍未満に圧縮すると風合いが堅すぎて好ましくない。また0.8倍を越えても良いが、圧縮の効果が少なくなる傾向がある



。100℃以上で処理すると、厚みが回復しにくくなり圧縮の効果をより発揮できるため好ましい。また250℃以下であれば、融着等による風合いの硬化を抑制することができるため、好ましくない。なお、高速流体流処理の前に圧縮すると、高速流体流処理による絡合が進みにくくなるため、好ましくない。

#### 【0068】

また、立毛調の表面に仕上げるためには、サンドペーパー等によるバフイング処理を行うなど、適宜公知の方法を採用することができる。また銀面調の表面に仕上げるためには、高分子弾性体をコーティングおよび／又は積層させる等の公知の方法を採用することができる。

#### 【0069】

本発明においては、液流染色機によって染色することが好ましいが、上記の圧縮処理やバフイング処理等は染色の前および／又は後に行うことができる。

#### 【0070】

また、染色後には、柔軟加工の他、撥水加工、抗菌加工、抗ピル加工、高発色加工等各種機能加工を行うことができる。

#### 【0071】

このようにして得られる本発明の皮革様シート状物は、優れたストレッチ性を有し、かつ表面品位に優れた外観を有することから、衣料やカーシート、雑貨、資材等幅広い用途に使用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0072】

以下、本発明を実施例で詳細に説明する。なお、実施例中の測定方法は以下の方法を用いた。

#### 【0073】

##### A. 固有粘度

オルソクロロフェノール（以下、OCPと略記する）10ml中に試料ポリマを0.8g溶かし、25℃にてオストワルド粘度計を用いて相対粘度 $\eta_r$ を下式により求め、IVを算出した。

#### 【0074】

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = (t \times d) / (t_0 \times d_0)$$

$$IV = 0.0242 \eta_r + 0.2634$$

ここで、 $\eta$ ：ポリマ溶液の粘度

$\eta_0$ ：OCPの粘度

$t$ ：溶液の落下時間（秒）

$d$ ：溶液の密度（g/cm<sup>3</sup>）

$t_0$ ：OCPの落下時間（秒）

$d_0$ ：OCPの密度（g/cm<sup>3</sup>）

##### B. 収縮応力

カネボウエンジニアリング（株）社製熱応力測定器で、昇温速度150℃/分で測定した。サンプルは、10cm×2のループとし、初期張力は、織度（デシテックス）×0.9×（1/30）gfとした。

#### 【0075】

##### C. 伸縮伸長率、伸縮弾性率

JIS L1013（化学繊維フィラメント糸試験方法（1999））、8.11項C法（簡便法）に従い、図1に示す方法にて熱処理を行い、以下に示す式にて伸縮伸長率および伸縮弾性率を定義した。

#### 【0076】

$$\text{伸縮伸長率 (\%)} = [(L1 - L0) / L0] \times 100$$

$$\text{伸縮弾性率 (\%)} = [(L1 - L2) / (L1 - L0)] \times 100$$

L0：繊維カセに1.8×10<sup>-3</sup>cN/dtexの荷重を吊した状態で90℃熱水処理

を20分間行い、1昼夜風乾した後のカセ長（単位：cm）

L1：L0 測定後、L0 測定荷重を取り除いて  $90 \times 10^{-3} \text{ cN/dtex}$  の荷重を吊して30秒後のカセ長（単位：cm）

L2：L1 測定後、L1 測定荷重を取り除いて2分間放置し、再び  $1.8 \times 10^{-3} \text{ cN/dtex}$  の荷重を吊して30秒後のカセ長（単位：cm）

D. 原糸の破断伸度

原糸をオリエンテック（株）社製 TENSILON UCT-100 で JIS L 1013（化学繊維フィラメント糸試験方法）に示される条件で測定した。

【0077】

E. 沸騰水処理後の破断伸度

原糸を無荷重に近い状態で15分間沸騰水処理してコイル捲縮を発現させた後、 $1.8 \times 10^{-3} \text{ cN/dtex}$  の荷重下でつかみ長を固定して引張り試験を行った。つかみ間隔は50mm、引張速度200mm/分にて引っ張り、荷重-伸長曲線を求めて破断伸びをつかみ間隔で割り伸度とした。

【0078】

F. 結晶化度

JIS L 1013（化学繊維フィラメント糸試験方法（1999））8.17.2の密度勾配管法に従い密度を測定し、結晶化度は次式によって求めた。

【0079】

$$X_c [\%] = \{d_c \times (d - d_a)\} / \{d \times (d_c - d_a)\} \times 100$$

ここで、 $X_c$ ：結晶化度（%）

$d$ ：実測糸密度

$d_c$ ：完全結晶部の密度

$d_a$ ：完全非晶部の密度

なお、 $d_c$ として  $1.387 \text{ g/cm}^3$ 、 $d_a$ として  $1.295 \text{ g/cm}^3$  を用いた。

【0080】

G. 熔融粘度

東洋精機（株）社製キャピログラフ1Bを用い、チッソ雰囲気下において温度  $280^\circ\text{C}$ 、歪み速度  $1216 \text{ sec}^{-1}$  での測定を3回行い、平均値を熔融粘度とした。

【0081】

H. ウースター斑

糸長手方向の太さ斑（ノーマルテスト）は、ツェルベガーウースター（株）社製 USTER TESTER MONITOR C で測定した。条件は、糸速度  $50 \text{ m/分}$  で1分間供給し、ノーマルモードで平均偏差率（U%）を測定した。

【0082】

I. 撚り係数

下式により求めた。

【0083】

$$\text{撚り係数 } K = T \times D^{0.5}$$

ここで、 $T$ ：糸長1m当たりの撚数、 $D$ ：糸条の織度（デンテックス）

ここで、糸長1m当たりの撚数  $T$  とは電動検撚機にて  $90 \times 10^{-3} \text{ cN/dtex}$  の荷重下で解撚し、完全に解撚したときの解撚数を解撚した後の糸長で割った値である。

【0084】

J. マーチンデール摩耗試験

JIS L 1096（1999）8.17.5 E法（マーチンデール法）家具用荷重（ $12 \text{ kPa}$ ）に準じて測定される耐摩耗試験において、表面を20000回の回数を摩耗した後の試験布の重量減を評価すると共に外観から毛玉の数を数えた。

【0085】

K. ストレッチ性

JIS L 1096（1999）8.14.1 A法において、ヨコ方向の伸長率が

10%以上であるものをストレッチ性:○、5%以上10%未満であるものをストレッチ性:△、5%未満であるものをストレッチ性:×とした。

**【0086】**

## 参考例 1

固有粘度 (IV) が 1.18 (熔融粘度 1120 poise) のホモ PTT と固有粘度 (IV) が 0.65 (熔融粘度 260 poise) のホモ PTT をそれぞれ別々に溶解し、紡糸温度 260℃ で図 4 に示す構造を有する 12 孔の複合紡糸口金から複合比 (重量%) 50:50 で吐出し、紡糸速度 1400 m/分 で引取り 165 デシテックス、12 フィラメントのサイドバイサイド型複合構造未延伸糸 (繊維断面は図 3a) を得た。さらにホットローラー熱板系延伸機 (接糸長: 20 cm、表面粗度: 3 S) を用い、ホットローラー温度 70℃、熱板温度 145℃、延伸倍率 3.0 倍で延伸して 55 デシテックス、12 フィラメント (単繊維繊度 d: 4.6 デシテックス) の延伸糸を得た。紡糸、延伸とも製糸性は良好であり、糸切れは発生しなかった。物性値を表 1 に示すが、優れた捲縮発現能力および捲縮保持性を示した。

**【0087】**

## 参考例 2

固有粘度 (IV) が 1.50 (熔融粘度 1340 poise) のホモ PTT と固有粘度 (IV) が 0.52 (熔融粘度 570 poise) のホモ PET の組み合わせとし、紡糸温度 275℃ で紡糸、延伸倍率 3.15 倍で延伸した以外は実施例 1 と同様の方法で評価した。結果を表 1 に示す。参考例 2 の製糸性は良好であった。また、捲縮発現能力、捲縮保持性ともに参考例 1 と同等のものが得られた。

**【0088】**

## 参考例 3

参考例 1 で得られた未延伸糸を用い、延伸倍率を 2.7 倍とした以外は実施例 1 と同様の方法で評価した結果を表 1 に示す。参考例 3 は製糸性良好であり、61 デシテックス、12 フィラメント (単繊維繊度 d: 5.1 デシテックス) の延伸糸を得た。参考例 3 の試料は捲縮発現能力、捲縮保持性ともに参考例 1 よりも劣り、ストレッチ素材としてのポテンシャルに欠けるものであった。

**【0089】**

## 参考例 4

固有粘度 (IV) が 0.85 (熔融粘度 3000 poise) のホモ PET と固有粘度 (IV) が 0.60 のホモ PET の組み合わせとし、紡糸温度 290℃ で紡糸、第 1 ホットローラー温度 85℃ で延伸した以外は参考例 1 と同様の方法で評価した結果を表 1 に示す。参考例 4 の製糸性は良好であったが、捲縮発現能力、捲縮保持性ともに低く、ストレッチ素材としてのポテンシャルに欠けるものであった。

**【0090】**

【表 1】

【表 1】

|                    | 参考例 1 | 参考例 2 | 参考例 3 | 参考例 4 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| 高粘度成分              | PTT   | PTT   | PTT   | PET   |
| 低粘度成分              | PTT   | PET   | PTT   | PET   |
| 高粘度成分 (IV)         | 1. 18 | 1. 50 | 1. 18 | 0. 85 |
| 低粘度成分 (IV)         | 0. 65 | 0. 52 | 0. 65 | 0. 60 |
| 粘度差 $\Delta IV$    | 0. 53 | 0. 98 | 0. 53 | 0. 25 |
| 高粘度成分 ( $\eta$ )   | 1120  | 1340  | 1120  | 3000  |
| 低粘度成分 ( $\eta$ )   | 260   | 570   | 260   | 950   |
| 収縮応力 (cN/dtex)     | 0. 34 | 0. 43 | 0. 19 | 0. 30 |
| ピーク温度 (°C)         | 137   | 137   | 137   | 128   |
| 伸縮伸長率 (%)          | 120   | 165   | 27    | 14    |
| 伸縮弾性率 (%)          | 98    | 96    | 87    | 83    |
| 複合界面 R ( $\mu m$ ) | 44    | 33    | 44    | 45    |
| 破断伸度 1 (%)         | 29    | 32    | 40    | 30    |
| 破断伸度 2 (%)         | 312   | 340   | 110   | 84    |
| 結晶化度 (%)           | 40    | 未測定   | 36    | 未測定   |
| ウースター斑 U %         | 0. 8  | 0. 7  | 0. 6  | 0. 9  |

表中「高粘度成分 (IV)」とは「高粘度成分である PTT の固有粘度」を、「低粘度成分 (IV)」とは「低粘度成分である繊維形成性ポリエステル の固有粘度」を、「粘度差  $\Delta IV$ 」とは、「高粘度成分と低粘度成分の固有粘度差」を、「高粘度成分 ( $\eta$ )」とは「高粘度成分である PTT の熔融粘度 (poise)」を、「低粘度成分 ( $\eta$ )」とは「低粘度成分である繊維形成性ポリエステルの熔融粘度 (poise)」を、「収縮応力」とは、「収縮応力のピーク値」を、「ピーク温度」とは「収縮応力の極大値を示す温度」を、「複合界面 R」とは「2 種類のポリエステル重合体の複合界面の曲率半径 R」を、「破断伸度 1」とは、「原糸 (延伸糸) の破断伸度」を、「破断伸度 2」とは「沸騰水処理後の捲縮糸の破断伸度」を示す。

## 【0091】

## 参考例 5

海成分としてポリスチレン 45 部、島成分としてポリエチレンテレフタレート 55 部からなる単繊維織度 3 デシテックス、36 島、繊維長 51 mm の海島型短繊維を用い、カード、クロスラッパーを通してウェブを作製した。ついで 1 バープ型のニードルパンチにて 1500 本/cm<sup>2</sup> の打ち込み密度で処理し、繊維見掛け密度 0.21 g/cm<sup>3</sup> の短繊維不織布を得た。次に約 95 °C に加温した重合度 500、ケン化度 88 % のポリビニルアルコール (PVA) 12 % の水溶液に固形分換算で不織布重量に対し 25 % の付着量になるように浸漬し、PVA の含浸と同時に 2 分間収縮処理を行い、100 °C にて乾燥して水分を除去した。得られたシートを約 30 °C のトリクレンでポリスチレンを完全に除去するまで処理し、単繊維織度約 0.046 デシテックスの極細繊維を得た。ついで、室田製作所 (株) 製の標準型漉割機を用いて、厚み方向に対して垂直に 2 枚にスプリット処理し、繊維換算目付 90 g/m<sup>2</sup> の不織布を得た。

## 【0092】

## 参考例 6

参考例 5 と同様の方法で、カードへの繊維供給量を増加させ、繊維換算目付 140 g/m<sup>2</sup> の不織布を得た。

## 【0093】

## 参考例 7

参考例 5 と同様の方法で、カードへの繊維供給量を減少させ、繊維換算目付 50 g/m<sup>2</sup> の不織布を得た。

## 【0094】

## 実施例 1～3

参考例 1 で得た高捲縮性ポリエステル系複合繊維にそれぞれ撚り無し（実施例 1）の他に、500 T/m（撚係数 K: 3700、実施例 2）、2000 T/m（撚係数 K: 14800、実施例 3）の S/Z 撚りを施して平織を作製した。ついで参考例 5 で得られた不織布を片面のみに積層し、ついで 0.1 mm の孔径で、0.6 mm 間隔のノズルヘッドからなるウォータージェットパンチにて、1 m/分の処理速度で、不織布側から 5、10、20 MPa の圧力で処理し、次いで裏面（織物面）から 10、20 MPa の圧力で処理した。これを常法により 98℃ でリラックス処理した後、150℃、35 kN、1 m/分の処理速度でカレンダープレスにより厚みを半分に圧縮した。その後、サンドペーパーによって起毛処理を施し、分散染料を用いて液流染色機によって 120℃、45 分で染色を行った。得られた立毛調の皮革用シートはいずれも極細繊維同士が絡合しており、ソフトで、タテ方向とヨコ方向のいずれにもストレッチ性に優れたものであった。また、マーチンデール摩耗試験を行った結果、実施例 1 では摩耗減量 4 mg、毛玉 0 個、実施例 2 では摩耗減量 3 mg、毛玉 0 個、実施例 3 では摩耗減量 3 mg、毛玉 0 個であった。さらに、不織布面は優れた外観品位を有し、ライティングエフェクトやなめらかなタッチであった。またストレッチ性はいずれも○であったが、撚数によって異なり、撚りがないものや低撚数のもののほど柔軟なストレッチ性を有していた。

## 【0095】

## 実施例 4

参考例 5 で得た不織布を最上層（表面）、参考例 1 で得た高捲縮性ポリエステル系複合繊維に 500 T/m の S/Z 撚りを施した平織物を中間層、参考例 7 で得た不織布を最下層（裏面）として積層させ実施例 2 と同様にウォータージェットパンチ処理およびカレンダープレスによる圧縮を行った。ついで表裏共にサンドペーパーにて起毛処理を施した後、染色を行った。得られた皮革様シート状物は、極細繊維同士が絡合しており、ストレッチ性も○であり、実施例 1、2 と比較して裏面品位にも優れているものであった。また、マーチンデール摩耗試験を行った結果、摩耗減量 6 mg、毛玉 1 個であった。

## 【0096】

## 実施例 5

積層する不織布を参考例 5 で得られた物から参考例 6 で得られた物に変更した以外は実施例 2 と同様に処理して皮革様シート状物を得た。得られた物は極細繊維同士が絡合しており、ストレッチ性も○であった。そして、実施例 1 と比較してやや堅い風合いであったが、表面品位はさらに優れるものであった。また、マーチンデール摩耗試験を行った結果、摩耗減量 10 mg、毛玉 1 個であった。

## 【0097】

## 実施例 6

参考例 2 で得られた高捲縮性ポリエステル系複合繊維を用いた以外は実施例 2 と同様に処理して皮革様シート状物を得た。得られた物は、極細繊維同士が絡合しており、実施例 2 と同様に優れたストレッチ性が○であり、優れた表面品位を有していた。また、マーチンデール摩耗試験を行った結果、摩耗減量 3 mg、毛玉 0 個であった。

## 【0098】

## 比較例 1～3

参考例 3 で得られた高捲縮性ポリエステル系複合繊維を用いた以外は実施例 1（比較例 1）、実施例 2（比較例 2）、実施例 3（比較例 3）と同様に処理した。得られた皮革様シートは極細繊維同士が絡合しており、マーチンデール摩耗試験の結果も比較例 1 で摩耗減量 3 mg、毛玉 0 個、比較例 2 で摩耗減量 3 mg、毛玉 0 個、比較例 3 で摩耗減量 4 mg、毛玉 0 個であった。そして、いずれも表面品位に優れていたが、ストレッチ性は比較例 1 で△、比較例 2 と 3 は×であった。

## 【0099】

## 比較例 4

参考例 4 を用いた以外は比較例 2 と同様に処理した。得られた皮革様シートは極細繊維同士が絡合しており、マーチンデール摩耗試験の結果も、摩耗減量 2 mg、毛玉 0 個であった。そして、表面品位も優れていたが、ストレッチ性は△であった。

【0100】

実施例 7

実施例 3 において、ウォータージェットパンチ処理を行った後に、エマルジョンポリウレタン（日華化学（株）製“エバファノール APC-55”）とマイグレーション防止剤（日華化学（株）製“ネオステッカー N”）と水からなる分散液を、エマルジョンポリウレタンの固形分が 3 % となるようにに含浸し、150℃、10 分で熱処理した。ついで実施例 3 同様に起毛、染色して立毛調人工皮革を得た。得られた物は、極細繊維同士が絡合しており、マーチンデール摩耗試験の結果も、摩耗減量 2 mg、毛玉 0 個であった。しかし、やや堅い風合いであり、ストレッチ性は○であったものの、実施例 3 と比較すると劣るものであった。

【図面の簡単な説明】

【0101】

【図 1】伸縮伸長率、伸縮弾性率の測定方法を説明するための図である。

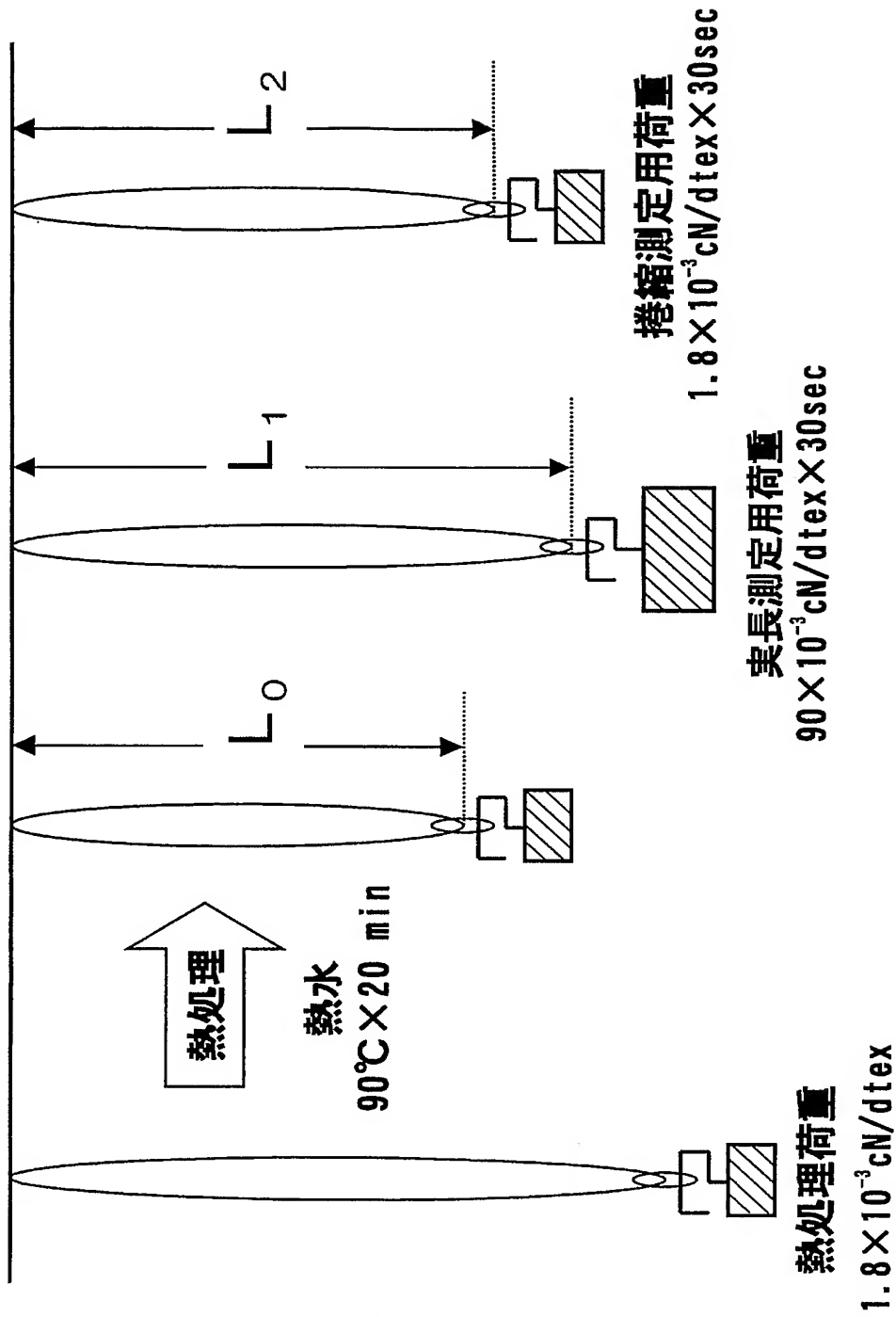
【図 2】本発明の繊維の繊維横断面における複合界面の曲率半径 R を説明するためのモデル図である。

【図 3】本発明の繊維の繊維横断面形状を示す図である。

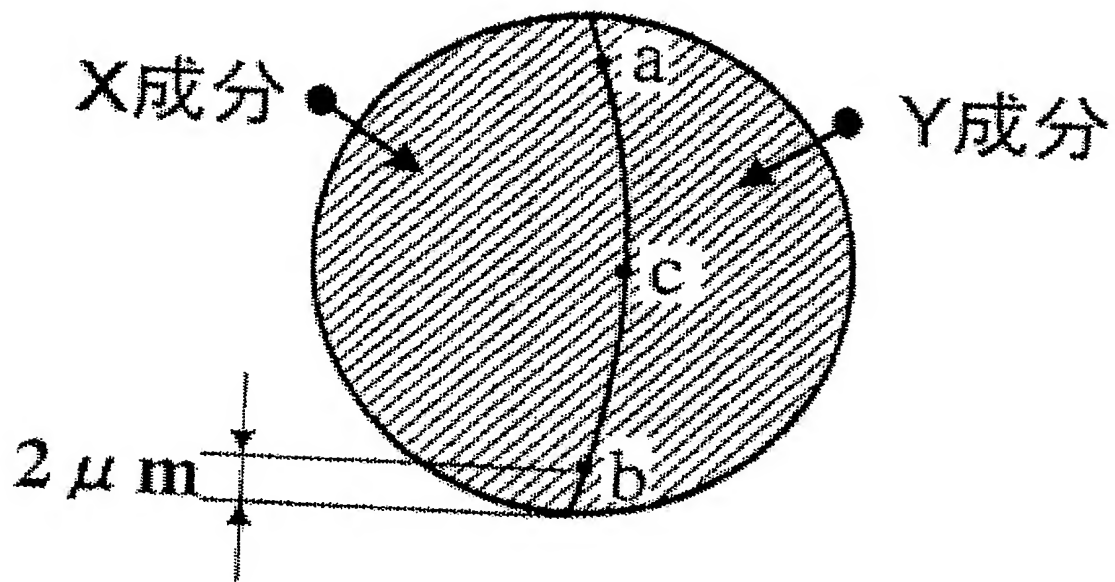
【図 4】本発明の繊維を製造するために好ましく用いられる口金の縦断面図である。

【図 5】本発明および本発明以外の繊維の沸騰水処理後の応力-伸度曲線である。

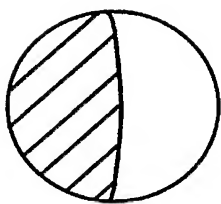
【書類名】 図面  
【図 1】



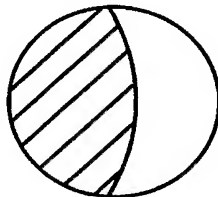
【図 2】



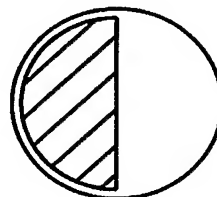
【図 3】



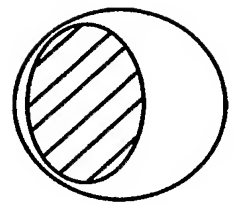
(a)



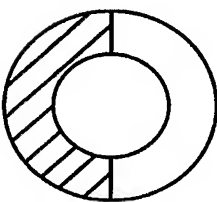
(b)



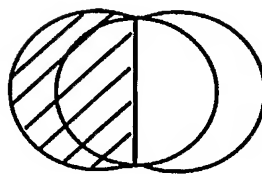
(c)



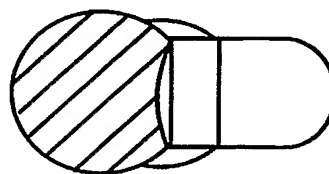
(d)



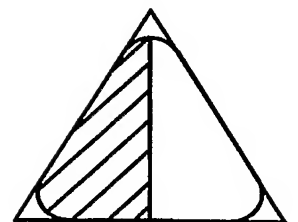
(e)



(f)



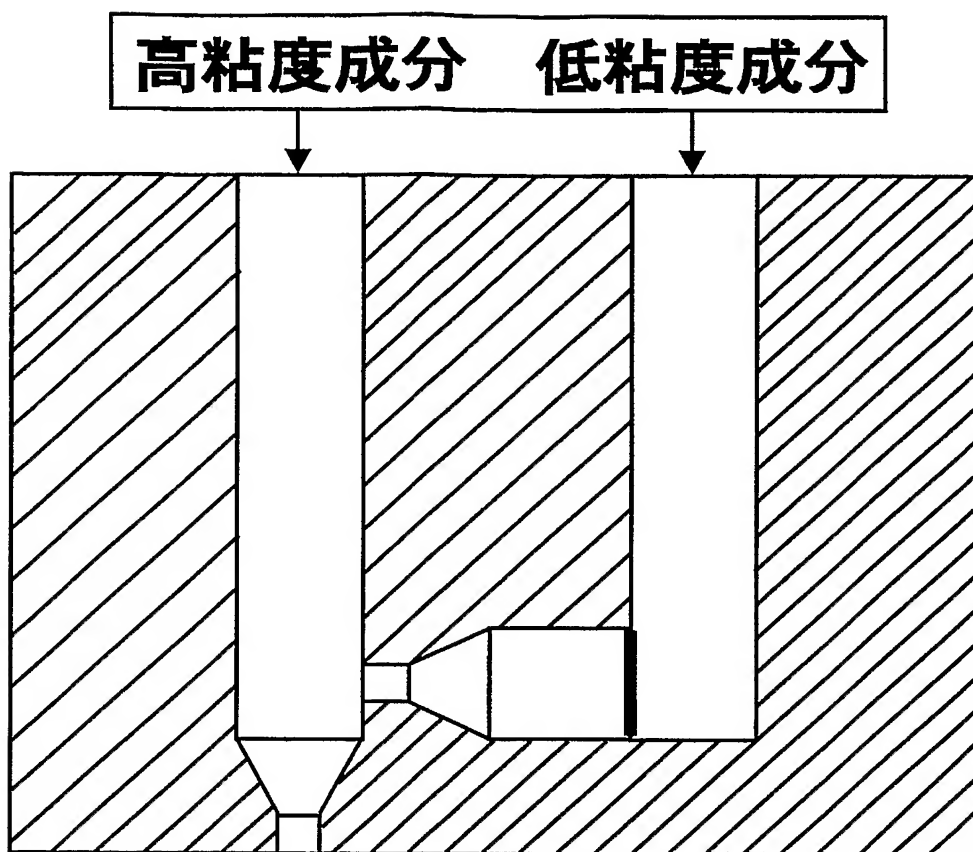
(g)



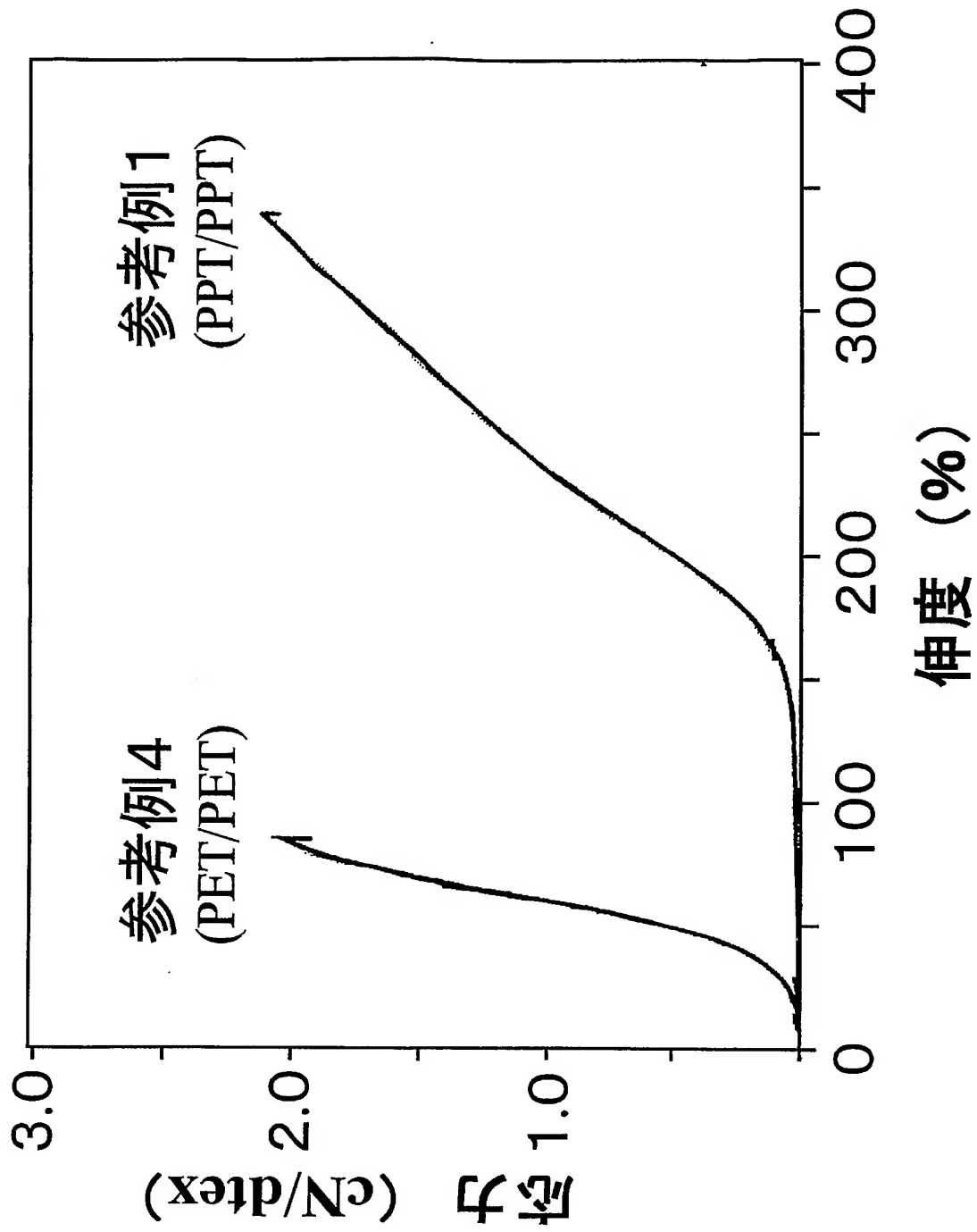
(h)



【図 4】



【図 5】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 不織布と潜在捲縮型繊維を用いた織編物が交絡一体化した構造を有する皮革様シート状物において、織編物の拘束下での捲縮発現能力を改善し、ストレッチ性に優れた皮革様シート状物を提供する。

【解決手段】 0.0001～0.5 デシテックスの極細繊維と織編物とが交絡してなり、少なくとも一方の面が実質的に極細繊維で構成され、かつ該織編物を構成する繊維が、少なくとも一方がポリトリメチレンテレフタレートを主体としてなる、2種類のポリエステル系重合体が繊維長さ方向に沿ってサイドバイサイド型に貼ド型に貼り合わされた複合繊維または偏心芯鞘型の複合繊維であり、撚係数が20000以下であることを特徴とする皮革様シート状物。

$$\text{撚係数 } K = T \times D^{0.5}$$

ここで、T：糸長1m当たりの撚数、D：糸条の繊度（デシテックス）である。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 4 - 0 3 6 2 5 9

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 5 9 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社